

METHOD FOR PURIFYING HYDROGEN CHLORIDE GAS

Publication number: JP2137704 (A)

Publication date: 1990-05-28

Inventor(s): YUSA FUMIO; HORIGUCHI YASUO +

Applicant(s): TOA GOSEI CHEM IND +

Classification:

- **international:** **B01D53/14; C01B7/07; B01D53/14; C01B7/00;** (IPC1-7): C01B7/07

- **European:**

Application number: JP19880289944 19881118

Priority number(s): JP19880289944 19881118

Also published as:

JP2531249 (B2)

Abstract of JP 2137704 (A)

PURPOSE: To remove impurities and improve purity by bringing hydrogen chloride gas containing specific chlorinated hydrocarbons formed by chlorinating reaction, etc., of hydrocarbons as a by-product into contact with a pentachloroethane solution at a prescribed temperature under a specified pressure.

CONSTITUTION: For example, hydrogen chloride containing chlorinated hydrocarbons formed by chlorinating reaction, etc., of hydrocarbons as a by-product is produced. The hydrogen chloride contains 2C saturated or unsaturated chlorinated hydrocarbons having ≥ 70 deg.C normal boiling point and 1-3 chlorine atoms. The hydrogen chloride gas containing the impurities is then brought into contact with a pentachloroethane solution at -5 to -25 deg.C temperature under 3-10kg/cm² (gauge pressure).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

L1 ANSWER 5 OF 5 HCAPLUS COPYRIGHT 2010 ACS on STN

AN 1990:614860 HCAPLUS Full-text

DN 113:214860

OREF 113:36285a,36288a

TI Purification of hydrochloric acid gas

IN Yusa, Fumio; Horiguchi, Yasuo

PA Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	----

PI	JP 02137704	A	19900528	JP 1988-289944	
----	-------------	---	----------	----------------	--

19881118 <--

	JP 2531249	B2	19960904		
--	------------	----	----------	--	--

PRAI	JP 1988-289944		19881118		
------	----------------	--	----------	--	--

AB A HCl gas containing ≤ 1500 ppm of (un)saturated C ≥ 2 chlorohydrocarbons (b. $\geq 70^\circ$, e.g., trichlorethane, trichloroethylene, 1,2-dichloroethane) is purified by contacting with a pentachloroethane solution at -5° to -25° under elevated pressure 3-10 kg/cm 2 in an absorption tower. The process is suitable for purification of byproduct HCl gas from thermal cracking of chlorohydrocarbons or the chlorination of hydrocarbons. OSC.G 1 THERE ARE 1 CAPLUS RECORDS THAT CITE THIS RECORD (1 CITINGS)

L3 ANSWER 5 OF 5 WPIX COPYRIGHT 2010 THOMSON REUTERS on STN
 AN 1990-206166 [199027] WPIX Full-text
 DNC C1990-089094 [199321]
 TI Purifying hydrochloric acid gas containing chloro-hydrocarbon -
 involves
 contact with ethane penta:chloride solution at controlled
 temperature and pressure
 DC E16; E36; J01
 IN HORIGUCHI Y; YUSA F
 PA (TOAG-C) TOA GOSEI CHEM IND LTD
 CYC 1
 PI JP 02137704 A 19900528 (199027)* JA
 <--
 JP 2531249 B2 19960904 (199640) JA 4[0]
 ADT JP 02137704 A JP 1988-289944 19881118; JP 2531249 B2 JP
 1988-289944 19881118
 FDT JP 2531249 B2 Previous Publ JP 02137704 A
 PRAI JP 1988-289944 19881118
 IPCR B01D0053-14 [I,A]; B01D0053-14 [I,C]; C01B0007-00 [I,C]; C01B0007-
 07 [I,A]
 FCL B01D0053-14 102; C01B0007-07 B
 FTRM 4D020; 4G041; 4D020/AA08; 4D020/AA10; 4D020/BA07; 4D020/BA15;
 4D020/BA30;
 4D020/BB04; 4D020/CB08; 4D020/CB13; 4D020/CC05; 4D020/CC10;
 4D020/CC14;
 4D020/CC20; 4D020/DA03; 4D020/DB04; 4D020/DB06
 AB JP 02137704 A UPAB: 20050501
 HCl gas containing saturated or unsaturated chlorohydrocarbon with
 1-3 Cl and 2 C, of which normal boiling point is over 70 deg.C, is
 contacted with ethane pentachloride solution at (-5 deg.C)-(25
 deg.C) at 3Kg-10Kg/square cm (gauge pressure).
 USE/ADVANTAGE - The appts. is simple and compact. The
 absorbent is recycled. It is applicable to the purificn. of HCl
 gas containing chlorohydrocarbon as a by-product from thermal
 decomposition of chlorohydrocarbon or from chlorination of
 hydrocarbon. - In an example ethane pentachloride solution is
 supplied and circulated at 2.5m3/hr in the SUS304 absorption tower
 at -15 deg.C at 6Kg gauge/cm2. 800 Mn3/hr of HCl gas containing
 970ppm of trichloro ethylene is supplied and contacted with ethane
 pentachloride solution in countercurrent, where ethane
 pentachloride/trichloro ethylene mol. ratio is 20/25. Trichloro
 ethylene is not detected at the outlet. @(5pp Dwg.No.0/2)
 MC CPI: E11-Q01; E31-B02; J01-E03B

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-137704**

(43)Date of publication of application : **28.05.1990**

(51)Int.Cl.

C01B 7/07

(21)Application number : **63-289944**

(71)Applicant : **TOAGOSEI CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing :

18.11.1988

(72)Inventor :

**YUSA FUMIO
HORIGUCHI YASUO**

(54) **METHOD FOR PURIFYING HYDROGEN CHLORIDE GAS**

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove impurities and improve purity by bringing hydrogen chloride gas containing specific chlorinated hydrocarbons formed by chlorinating reaction, etc., of hydrocarbons as a by-product into contact with a pentachloroethane solution at a prescribed temperature under a specified pressure.

CONSTITUTION: For example, hydrogen chloride containing chlorinated hydrocarbons formed by chlorinating reaction, etc., of hydrocarbons as a by-product is produced. The hydrogen chloride contains 2C saturated or unsaturated chlorinated hydrocarbons having $\geq 70^{\circ}\text{C}$ normal boiling point and 1-3 chlorine atoms. The hydrogen chloride gas containing the impurities is then brought into contact with a pentachloroethane solution at -5 to -25°C temperature under 3-10kg/cm² (gauge pressure).

⑫ 公開特許公報(A) 平2-137704

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)5月28日

C 01 B 7/07

B

8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑤4発明の名称 塩化水素ガスの精製方法

②1特 願 昭63-289944

②2出 願 昭63(1988)11月18日

⑦2発 明 者 遊 佐 文 雄 徳島県徳島市川内町中島575-1 東亜合成化学工業株式会社徳島工場内

⑦2発 明 者 堀 口 泰 郎 徳島県徳島市川内町中島575-1 東亜合成化学工業株式会社徳島工場内

⑦1出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明 細 書

1. 発明の名称

塩化水素ガスの精製方法

2. 特許請求の範囲

1. 標準沸点が70℃以上であり、塩素原子数が1～3で炭素数が2の飽和または不飽和塩素化炭化水素を含有する塩化水素ガスを、温度-5℃～-25℃、圧力3kg/cm²～10kg/cm²(ゲージ圧)において、五塩化エタン溶液に接触させることを特徴とする塩化水素ガスの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

イ) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば塩素化炭化水素の熱分解反応および炭化水素の塩素化反応等により副生する、反応生成物である塩素化炭化水素を含有する塩化水素ガスの精製方法に関する。

(従来技術)

各種塩素化炭化水素の製造、例えば四塩化エタ

ンの脱塩化水素反応によるトリクロロエチレンの製造の際等、副生物として塩化水素が生成し、かかる副生塩化水素の精製度が不充分であると、塩化水素の利用分野が制限され、またこれを他の工程の原料として使用する場合には、機器装置の腐食あるいは製品純度の低下等の原因につながる。

これらの課題を解決する為に、(1) 高圧下、深冷分離方法によって塩化水素中の有機塩化物を分離する方法、(2) ポリスチレン発泡粒で塩化水素中の有機化合物を接触溶解して除去する方法(特公昭47-40630号公報)、または(3) 固定床粒状塩素化ポリオレフィンとの接触溶解による塩化水素中の塩素化炭化水素の吸着除去方法(特公昭49-4362号公報)等が提案されているが、(1)および(2)の方法は所望の純度を得る為には大規模な装置を必要とし、また精製のための経費も高くなるという欠点があり、また(3)の方法では高純度の塩化水素が得られるが、吸着材の再生が必要のため操作が複雑である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、各種塩素化炭化水素の製造工程において副生する塩化水素ガスを精製するにあたり、簡単な装置で、しかも使用時の要求に充分耐え得る純度に精製することを可能とし、さらに精製のための経費が廉価である塩化水素ガスの精製方法について鋭意研究した結果、本発明を完成した。

ロ) 発明の構成

(課題を解決する為の手段)

本発明は、標準沸点が70℃以上であり、塩素原子数が1～3で炭素数が2の飽和または不飽和塩素化炭化水素を含有する塩化水素ガスを、温度-5℃～-25℃、圧力3kg/cm²～10kg/cm²(ゲージ圧)において、五塩化エタン溶液に接触させることを特徴とする塩化水素ガスの精製方法である。

本発明方法は、特に塩素化炭化水素の熱分解反応あるいは炭化水素の塩素化反応等で副生する塩化水素ガスに好適に適用され、また塩化水素ガスは酸素等を含有していても、窒素等の不活性ガス

被吸収化合物と共沸混合物を形成せず、かつ被吸収化合物の沸点よりも高い沸点を有するものが好ましく、その具体例としてそれ自体も塩素化反応に利用することが出来る四塩化エタン等が挙げられる。また混合溶液である場合の五塩化エタンの濃度は95モル%以上が望ましい。

本発明において、塩化水素ガスと五塩化エタン溶液とを接触させるための、系内への好ましい供給割合としては、要求される塩化水素ガスの精製度および被吸収化合物の濃度にもよるが、例えば精製後の塩化水素ガス中の被吸収化合物が50容量ppm以下のように高純度が要求される場合、塩化水素ガス中の被吸収化合物(A)と五塩化エタン溶液(B)のモル比(R=B/A)が、下式(I)によって算出される値以下が好ましい。

$$R = (1.25T + 56) \times C + 1000 \quad (I)$$

(ただし、T:接触温度、C:塩化水素ガス中の被吸収物質の含有量(容量ppm))

モル比Rの値が上記の式で算出される値を越えると、五塩化エタン溶液の塩化水素ガスへの逆汚

染の希釈等による防汚対策が行われていれば、特に差支えない。

本発明における被吸収化合物の具体例としては、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン等が挙げられ、特に好適には1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレンが挙げられる。

本発明において塩化水素ガス中の被吸収化合物の含有量は、1500容量ppm以下が好ましく、非常に高純度、例えば50容量ppm以下に精製する必要がある場合は1000容量ppm以下が更に好ましい。1500容量ppmを越えると精製に要する五塩化エタン溶液の量が多量となり経済的とは言えず、また要求される純度まで精製されない可能性がある。あまり多量に被吸収化合物を含有している場合は、予め冷却、蒸留等公知の方法により大部分の被吸収化合物を除去して行うとよい。

五塩化エタン溶液はそれ単独で用いても良いし、他の溶剤との混合溶液として用いても差し支えない。混合溶液として用いる場合は、該混合溶液が

染の恐れがあり、また五塩化エタン溶液の流量が多量となり経済的にも好ましいとはいえない。被吸収化合物と五塩化エタン溶液の具体的なモル比は、接触条件によっても異なるが、例えば被吸収化合物がトリクロロエチレンの場合8～50が好ましく、さらに好ましくは15～40である。

本発明において、塩化水素ガスと五塩化エタン溶液を接触させる場合の好ましい実施態様としては、被吸収化合物を吸収した後の五塩化エタン溶液の共存下に接触させる方法が挙げられる。すなわち吸収塔内の充填層表面の充分な液濡れを達成する為に、塩化水素ガスと接触して被吸収化合物を吸収した五塩化エタン溶液の一部を接触系内に再循環させ、その共存下に、塩化水素ガスと新たな五塩化エタン溶液を接触させると、吸収効率をより高めることが可能である。

塩化水素ガスと五塩化エタン溶液の接触温度は-5℃～-25℃であり、更に好ましくは-10℃～-20℃である。-5℃を越えると五塩化エタン溶液による逆汚染がおり、-25℃未満で

は効率的な吸収を行わせ難く実用的ではない。

接触圧力は $3 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)であり、更に好ましくは $5 \sim 7 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧)である。 3 kg/cm^2 (ゲージ圧)未満では五塩化エタン溶液による逆汚染がおこり、 10 kg/cm^2 (ゲージ圧)を越えると装置上の負担が大きくなり、工業的に有利ではない。

塩化水素ガスと五塩化エタン溶液は向流接触させるのが好ましい。

本発明の精製方法においては装置上の制限が特になく、通常の気液接触装置例えば従来から塩化水素の精製に使用されている装置を用いればよい。

以下第1図に基づき本発明の一実施態様を具体的に説明する。

第1図は本発明の塩化水素精製装置の一実施態様を示すフローシートである。吸収塔1は充填層2を備えており、非吸収化合物を含有する塩化水素ガスは、吸収塔1の下部にある塩化水素ガス供給管3より供給される。一方五塩化エタン溶液は五塩化エタン溶液供給管4より冷却器5を経て所

更に、各成分は全て塩素化工程に循環利用することが可能である。例えば五塩化エタン溶液に吸収された被吸収化合物は、塩素化により多塩素化炭化水素となり、塩素化工程に有効に循環利用できる、工業的に非常に有利である。

以下実施例に基づき、本発明をさらに詳しく説明する。

(実施例)

第1図に示す如く主装置において、塔径50cm、塔高8.5m、塔内充填層の高さ約3m (SUS304製で1インチのラシヒリングを充填) からなるSUS304製吸収塔1に、五塩化エタン混合液 (五塩化エタン約99.5モル%および四塩化エタン約0.5モル%からなる) を、五塩化エタン溶液供給管4より冷却器5を経て供給し、約 $2.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ で循環ポンプ7により循環させた。吸収塔内の温度は -15°C に、また圧力は 6 kg/cm^2 (ゲージ圧)に維持した。

トリクロロエチレンを各々970、800、600または400容量ppm含有する塩化水素ガス

定の温度に冷却され、吸収塔1の上部より供給され、充填層2において塩化水素ガスと向流接触する。

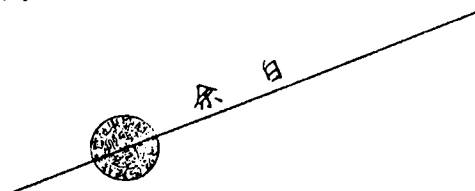
精製された塩化水素ガスは塩化水素ガス出口管6より系外に取り出され、被吸収化合物を吸収した五塩化エタン溶液は循環ポンプ7により、一部が吸収五塩化エタン溶液出口管8より排出され、残部は冷却器5を経て吸収塔1に循環される。

本発明によれば、塩化水素中の被吸収化合物を初期の含有量の20分の1程度まで低下させることが可能で、例えば1000容量ppm程度の含有量を50容量ppm程度まで低下させることが可能である。また本発明は気液接触操作で成り立っているため、従来の吸着法等による精製方法に比べ、吸着材の再生の必要もなく装置が極めて簡単であり、しかも吸収速度が大きいので反応装置を小型化することができ、また中程度の圧力操作で行えるため、例えば塩素化製造工程において本方法を利用した場合には、その製造工程の圧力や温度条件等が充分利用できる。

約 $800 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ を塩化水素ガス供給管3より供給し、一方、五塩化エタン混合液を五塩化エタン溶液供給管4より、五塩化エタン/トリクロロエチレンのモル比が20~25となる量で供給し、塩化水素ガスと連続向流接触させた。精製された塩化水素ガスは塩化水素ガス出口管6より系外に取り出し、トリクロロエチレンを吸収した五塩化エタン混合液のうち、新たに供給する五塩化エタン混合液と同量を、吸収五塩化エタン溶液出口管8より排出し、残りは循環ポンプ7により約 $2.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ で循環させた。

精製後の塩化水素ガス中のトリクロロエチレンの測定結果を第2図に示す。

またトリクロロエチレンを970容量ppm含有する塩化水素ガスについて収支結果を第1表に示す。



第1表

成分 (モル%)	供給		排出	
	塩化水素 g/s	五塩化エタン 混合溶液	塩化水素 g/s	五塩化エタン 混合溶液
塩化水素	99.903	—	99.993	12.70
トリクロロエチレン	0.097	—	0	3.54
五塩化エタン	—	99.50	0.0019	83.34
四塩化エタン	—	0.50	0	0.42

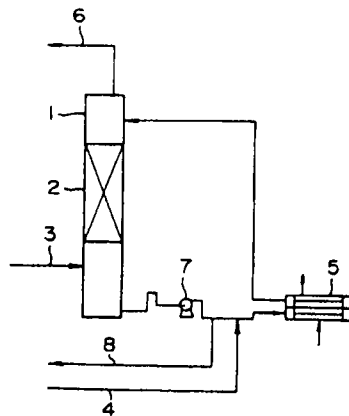
ハ) 発明の効果

本発明によれば、例えば塩素化炭化水素の熱分解反応および炭化水素の塩素化反応等の際に副生する塩化水素ガスを、種々の分野で充分適用し得るよう高純度品に精製することができ、しかも気液接触操作のため吸着法にみられる再生等の煩雑な操作を必要とせず、装置が極めて簡単で小型化出来、また吸収液を塩素化反応工程に全て循環再利用でき、圧力、温度等の操作条件も穏和なので、精製費用が極めて廉価であり、工業的にも経済的にも非常に有利な方法である。

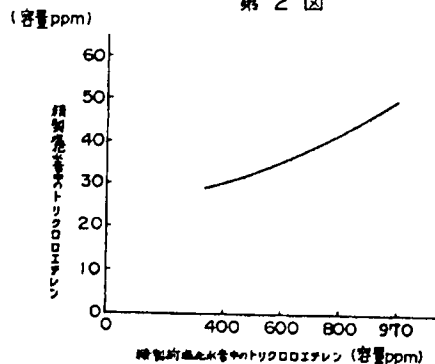
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例で用いた塩化水素精製装置のフ

第1図



第2図



ローシートであり、第2図は実施例において精製した塩化水素ガス中の、トリクロロエチレンの含有量である。

1. 吸収塔
2. 充填層
3. 塩化水素ガス供給管
4. 五塩化エタン溶液供給管
5. 冷却器
6. 塩化水素ガス出口管
7. 循環ポンプ
8. 吸収五塩化エタン溶液出口管

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社

手続補正書

平成 2 年 2 月 13 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示
昭和63年特許願第289944号
2. 発明の名称
塩化水素ガスの精製方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都港区西新橋一丁目14番1号
名称 (303) 東亜合成化学工業株式会社
代表取締役 亀谷敏明

4. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄



5. 補正の内容

1. 明細書第11頁第1表の「排出」項目欄の「塩化水素ガス」項における「トリクロロエチレン（モル％）」の行に、「0」とあるを、「0.0051」と補正する。

以上